

TRANSLATION of "Evaluation Methods for Ceramics"

Printed and Published: March 31, 1997

(page 26, right Col. lines 25 - 26)

The lattice defects may be present even in fine particles. The lattice strain may make the precise measurement of the lattice constant difficult.

【物件名】

甲第9号証

BEST AVAILABLE COPY

甲第9号証

セラミックスの評価法

セラミックス評価委員会
編纂 日本セラミックス協会

【添付書類】

3  168



日本セラミックス協会

BEST AVAILABLE COPY

AVAILABLE COPY

26 第1章 結晶の研査法

模様や、HQLZ (高次ラウエゾン) 線と呼ばれる白又は黒のシャープな線が現れる。HQLZ 線の現れ方から結晶の対称性が分かり、空間群や点群を決定することができる²¹⁾。

3.2.3. 高分解能像観察

高分解能像観察からは原子配列に関する実空間の情報を得られる。観察の際、入射電子線の方向、対物絞りの大きさ、結晶の厚さ及び焦点外れ量等が適正でないとき実際の原子配列を正しく再現する像は得られない。観察の仕方によっては、実際に原子のある位置が常に白又は黒の強いコントラストを持つとは限らない。コントラストは焦点外れ量や結晶の厚さに応じて種々変化する。また、撮影した格子像の格子間隔がX線回折から求めた値と一致しないこともよくある。しかし、格子像を得るための結晶の厚さは通常数十 nm 以下でなければならないので、超微粒子の観察には適している。最近による種々の超微粒子の高分解能像観察による結晶構造解析に関する多くの研究²²⁾はよく知られている。

ムライト超微粒子の格子像は図3に示した。図8は図7と同じテトラポッド状 ZnO 超微粒子の中心部の高分解能像である。テトラポッドを構成する4本の脚のうち2本はそれぞれの (100) 面が互いに平行な双晶の関係にあること、中心部もウルツ鉱型であってそれ以外の相²³⁾は認められないことなどが分かる²⁴⁾。

最近では空間分解能を一層向上させるため、電界放射型電子銃 (FEG) を装備した高分解能走査型透過電子顕微鏡も開発され、超微粒子の研究にも利用され始めている²⁵⁾。

4. 格子定数

格子定数の測定はX線回折法や電子線回折法により



図8 テトラポッド状 ZnO 超微粒子の中心部の高分解能像²⁴⁾

行われる。X線回折では粒子の集合体の平均値としての格子定数となる。電子線回折では微粒子1個の格子定数の測定も可能であるが、測定精度は劣る。

4.1 X線回折法

X線回折装置による粉末の格子定数測定の通常の方法は“セラミックスのキャラクタリゼーション技術”²⁶⁾にもあるので参照されたい。ここでは微粒子の格子定数測定で問題になる点をいくつか取り上げる。

ディフラクトメーター法では、記録紙に描かれた回折線のプロファイルから回折線の位置を読み取り、最小二乗法により格子定数を求めるのが一般的である。微粒子の測定で問題になるのは、粒子が小さいことによる回折線の広がりのため高い精度が得られないことである。よく知られているように、X線回折線の広がり B_1 は、

$$B_1 = 2 \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{\lambda}{D \cos \theta} = \frac{0.94 \lambda}{D \cos \theta} \quad (1)$$

で与えられる²⁷⁾。ここで λ はX線の波長、 θ はブラッグ角、 D は粒子の直径である。(1)式は均一な大きさの立方体の粒子を仮定して導出されたもので、係数の0.94は余り重要な意味はなく、1としても差し支えない。(1)式より、粒子が小さくなるほど回折線は広がり、回折線のピーク位置を正確に読み取ることが困難になる。粒子サイズの影響がなくなるのは、粒子が約100 nmより大きくなってからである。

微粒子でも格子欠陥による格子歪が存在することがある。格子歪も格子定数の精密測定を困難にする。格子歪によって、X線回折線の広がりや回折線位置のずれ、プロファイルの非対称性等が生じるためである。例えば、格子歪による格子面間隔の変化率が $\Delta d/d$ の場合、回折線の広がり B_2 は次式で与えられる²⁸⁾。

$$B_2 = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (2)$$

格子歪のある微粒子の回折線の広がり、(1)式と(2)式の二つの寄与が重なったものとなる。注目すべきことは、いずれの効果も角度 θ の大きい反射ほど著しいことである。

以上のような回折線の広がりがある場合格子定数を求めるには、3章で述べたリートベルト法などの解析ソフトを用いたコンピューターによる解析が有効である。

微粒子の格子定数がバルクの場合とどの程度異なるか系統的に調べた例は少ない。表4は MnF₂ (ルチル型、正方晶) の微粒子とバルクの格子定数である²⁹⁾。

BEST AVAILABLE COPY

3

セラミックスの評価法 Evaluation Methods for Ceramics
©社団法人 日本セラミックス協会 1993

平成5年3月31日 初版発行

定価 本体 4,800円 (税別)

編集著作者 日本セラミックス協会編集委員会基礎工学講座小委員会
発行所 会誌 宇田川 重 和
印刷所 株式会社 技報堂
発行所 社団法人 日本セラミックス協会
〒100 東京都新宿区百人町2-22-17
電話 東京 (03)3362-6231 (代)

本書に掲載されたすべての記事内容は、社団法人日本セラミックス協会の許可なく転載・複写することはできません。

IT-445

ISBN-4-931298-06-0 C 3058